

texture.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A23; F03

International Patent Class (Main): D03D-015/04

International Patent Class (Additional): D01F-006/62; D03D-015/00

1/7/6

DIALOG(R) File 352: Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001794166

WPI Acc No: 1977-15131Y/197709

Trimethylene glycol terephthalate polyester fibres - using controlled draw temp. and ratio to give improved elastic and work recovery

Patent Assignee: TEIJIN LTD (TEIJ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 52005320	A	19770117				197709 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7580924 A 19750702

Abstract (Basic): JP 52005320 A

Polyester contg. each  $\geq 70$  mol. %, pref. each 80-90 mol. % of terephthalic acid and trimethylene glycol, is melt spun, and the filaments are taken up without asymmetrical cooling. Undrawn filaments are then drawn at 20-80 degrees C and a draw ratio 70-99.9% of the maximum permissible at the given temp.

The polyester fibre has greater elastic- and work recovery, as compared with nylon or polyethylene-p-oxybenzoate, fibre, e.g., at 10% elongation, fibre shows  $\geq 90\%$  elastic recovery and  $\geq 70\%$  work recovery.

Derwent Class: A23; A32; F01

International Patent Class (Additional): D01F-006/62

?LOGOFF



特 許 願 (特許法第58条ただし書  
の規定による特許出願)

昭和50年7月2日

特許庁長官殿

1. 発明の名称  
ポリエステル繊維及びその製造方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨  
2
3. 発明者  
山口県岩国市尾津町1丁目2番の2 株式会社 三友 工業 (ほか1名)
4. 特許出願人  
大阪府東区南本町1丁目11番地  
(300) 市人株式会社  
代表者 大 塚 三 郎
5. 代理人  
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯野ビル)  
市人株式会社内  
(7725) 弁護士 前 田 純 博  
電話 03(566) 4481 高 市 丸
6. 添付書類の目録  
(1) 明 細 書 1通  
(2) 発 明 書 1通  
(3) 願 書 副 本 1通



50-080924 方式 (5)

## ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 52-5320  
③公開日 昭52.(1977) 1.17  
②特願昭 50-80924  
②出願日 昭50.(1975) 7.2  
審査請求 未請求 (全5頁)  
庁内整理番号  
7206 47

②日本分類  
42 D12

⑤Int.Cl.<sup>2</sup>  
D01F 61/62

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

ポリエステル繊維及びその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

- (1) テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルから成り、10%伸長時の弾性回復率が90%以上、10%伸長時の仕事回復率が70%以上であることを特徴とするポリエステル繊維。
- (2) テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルから繊維を製造するにあたり、前記ポリエステルの紡糸温度を80℃以上80℃以下の温度で紡糸温度に於ける最大延伸倍率の70%以上、99.9%以下の倍率で延伸することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステル繊維の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリトリメチレンテレフタレート繊維及びその製造方法に関する。その目的とするところは従来繊維には見られなかつたすぐれた弾性回復率、仕事回復率を有するポリエステル繊維を提供することにある。

従来より衣料用合成繊維としてポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルエステル等が広く用いられており、それぞれの特徴を生かした分野に用いられてきた。

現在汎用のポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(以下PETと略することがある)は化学的、物理的性質のすぐれていることから広く用いられているが染色性に劣る他、ナイロンに比べて耐久性が劣るといつた欠点がある。一方ポリトリメチレンテレフタレートはPETと同じテレフタレートポリエステルでありながら、一般に染色性耐久性(弾性回復、仕事回復等)がPETよりもすぐれている。

かかるポリトリメチレンテレフタレート繊維

それ自体は公知であり例えば特公昭49-21256号公報に記載されている。同公報には232.0℃、219.5℃の融点を有するポリトリメチレンテレフタレートからそれぞれ復原性(回復率)のすぐれたフィラメント、スフを製造した例が述べられている。しかし繊維性能として、回復率に關しては引張り復原性(5%伸長時の弾性回復率)60%以上、仕事復原性(5%伸長時の仕事回復率)80%以上、という莫然とした表現しかなく、具体的な数値は記載されていない。又その繊維の製造方法に關しても、ポリテトラメチレンテレフタレートと同一の条件で未延伸糸を82℃の浴中で8.20倍に延伸したただ一つの条件の記載しかない。

しかも本発明者等が検討したところ、前記公報の製糸条件により得られたポリエステル繊維は本願発明の目的とするところのすぐれた弾性回復率、仕事回復率を具備することが出来ないことを見出した。本発明者等は、ポリトリメチレンテレフタレートの特徴を生かすべく更に詳

細な検討を行なつた結果、該繊維が極めて良好な弾性回復率、仕事回復率を具備しうること、更にそれには特定の延伸温度、延伸倍率で延伸することにより得られることを見出し本発明に到達したものである。

即ち本発明は

(1) テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルから成り、10%伸長時の弾性回復率が90%以上、10%伸長時の仕事回復率が70%以上であることを特徴とするポリエステル繊維、及び

(2) テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルからなる繊維を製造するにあたり前記ポリエステルの溶液紡糸し該紡糸液を20℃以上80℃以下の温度で該温度に於ける最大延伸倍率の70%以上99.9%以下で延伸することを中心とする前項記載のポリエステルの製造方法である。

本発明に於て対象とするポリエステルは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであり、トリメチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とする。ここに「主たる」とは、約70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であることを意味する。

即ち、他置酸成分及び/又はグリコール成分を、その合計量が30モル%以下、好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下の範囲で共重合されたポリトリメチレンテレフタレートを含む。

共重合可能な第3成分としては、

- ① 脂肪族ジカルボン酸、例えばシユウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等、
- ② 脂環族ジカルボン酸、例えばシクロブタンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ビスシクロヘキシル

ジカルボン酸等、

- ③ 芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、クロルテレフタル酸、ブロムテレフタル酸、ジクロルテレフタル酸、ジブロムテレフタル酸、ブロムイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、クロルナフタレンジカルボン酸、ブロムナフタレンジカルボン酸、ジフエニルジカルボン酸、ジフエニルエーテルジカルボン酸、ジフエニルスルホンジカルボン酸、ジフエノキシエタンジカルボン酸、ジフエニルケトンジカルボン酸、1,2,3,4,5,6-ヘキサヒドロジフエニルジカルボン酸等、

- ④ 脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール(-1, 3)、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール等、

- ⑤ 脂環族グリコール、例えばシクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、デカリンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等、
- ⑥ 芳香族ジオキシ化合物、例えばハイドロキノン、ビスフェノール A、4,4'-ジオキシビフェニル、4,4'-ジオキシジフェニルスルホン、1,1'-ビス(4'-オキシフェニル)シクロヘキサノン等、
- ⑦ 芳香族を含む脂肪族グリコール、例えば 1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジクロルフェニル)スルホン、4,4'-ビス(4-

β-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロムフェニル)スルホン等、

- ⑧ ポリエーテルグリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等、
- ⑨ 脂肪族オキシカルボン酸、例えばα-オキシプロピオン酸、α-オキシウンデカン酸等、
- ⑩ 芳香族オキシカルボン酸、例えば4-オキシ安息香酸、4-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、4-(4-β-ヒドロキシエトキシ)フェニル安息香酸等

を例示することができる。又、

- ⑪ 1箇のエステル形成性官能基を有する化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸、メトキシポリアルキレングリコール等、
- ⑫ 8箇以上のエステル形成性官能基を有する化合物、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリツト酸、トリメシン酸、ピロメリツト酸等も

重合体が実質的に線状である範囲内で使用できる。

又、該ポリエステル中には、二酸化チタン等の増光剤や、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びそれらのエステル等の安定剤、ヒドロキシベンゼントリアゾール誘導体、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、シアノアクリレート誘導体等の紫外線吸収剤、タルク等の結晶化剤、アエロジル、チヤイナクレイ等の易滑剤等、ヒンダードフェノール誘導体等の抗酸化剤、顔料、発光増白剤等が含まれていてもよい。

本発明の繊維は10%伸長時の弾性回復率が90%以上、仕事回復率が70%以上の性能を有することを特徴とする。これらの回復率はそれぞれ次の様に定義する。

10%伸長時弾性回復率( $TR_{10}$ と略記することがある)試料にテニール当たり $\frac{1}{80}$ gの初所重をかけ、毎分2.0%の伸びの一定割合の速度で伸ばし、伸度10%になったところでこ

どは逆に同じ速度で収縮させて応力-延曲線を描く。収縮中、応力が初所重と等しい $\frac{1}{80}$ g/dにまで低下した時の残留伸度を $\epsilon$ とすると

$$TR_{10} = \frac{1.0 - \epsilon}{1.0} \times 100 (\%)$$

10%伸長時仕事回復率( $WR_{10}$ と略記することがある)  $TR_{10}$ を求める時に画かれた応力-延曲線から、次式によつて求める。

$$WR_{10} = \frac{\text{収縮曲線下の面積}}{\text{伸長曲線下の面積}} \times 100 (\%)$$

上の定義から明らかな様に、 $TR_{10}$ は歪による長さの回復する程度、 $WR_{10}$ はその時のエネルギー回復性を表わすことがわかる。

従来の合成繊維では、ナイロンやポリエーテルエステルが回復率の高いものとして知られているが、ナイロン6では $TR_{10}$ は90%以上でも $WR_{10}$ は50%程度、ポリエチレン-4-オキシベンゾエートでは $TR_{10}$ が約80%、 $WR_{10}$ は50%未満である。本発明の様に、 $TR_{10}$ が90%以上且つ $WR_{10}$ が70%以上という様な

高度な回復性をもつた繊維は、いわゆるスパンデックス等の長伸長ものを除いては従来殆ど見られてなかった。

かかる性能を有するポリトリメチレンテレフタレート繊維の製造、非対称冷却により引取り、伸長したまま伸長し、タレート繊維の製造にあつては、紡出糸を80℃以上80℃以下の温度で、該温度に於ける最大延伸倍率の70%以上、99.9%以下の倍率で延伸する必要がある。紡出糸を非対称冷却し、回復率の低い延伸、熱処理工程で工程を移し、延伸温度が20℃未満であると延伸張力が高く切断し易くなる他、ボイド等のために白化する。又80℃を超えると配向されないで伸ばされる、いわゆるフロー現象が起り易くなり、不均一な繊維になる。好ましくは40～75℃である。延伸倍率は、延伸温度に於ける最大延伸倍率の70%以上、99.9%以下であるが、70%未満であるとTR<sub>10</sub>は90%以上で仕事回復率(WR<sub>10</sub>)が70%未満となり、エネルギーロスが生じて耐久性の低いものとなる。又、99.9%を超えると繊維に毛羽が生じ易くなるので不適当である。好ましくは80%～98%である。

一般に衣料用繊維では最大延伸倍率の75～80%高くても85%程度が常識で、90%を超える様な延伸をすると伸度が極端に落ちるのに対して、ポリトリメチレンテレフタレートでは99%になつても伸度が25%以上残っていることは、全く予期されず、本発明者らが種々検討してはじめて見いだされたものである。

本繊維は延伸後、必要に応じて熱処理を行なつてもよい。

以上の如く、本発明によればPETと同じテレフタレートポリエステルでありながら染色性がPETよりも優れ、耐久性(弾性回復、仕事回復率)がナイロン等の従来繊維よりも更に優れた極めて高度な回復率を有するポリエステル繊維を得ることができる。

以下、実施例によつて本発明を更に詳しく説明する。実施例中、固有粘度はポリマーのオルソクロロフェノール溶液で85℃で測定した溶液粘度から算出したものである。

#### 実施例1～3、比較例1～4

固有粘度0.70のポリトリメチレンテレフタレートを205℃にて溶解し、孔径0.5mm、孔数12ヶを有する口金から毎分8ℓの速度で吐出し380m/minの速度で巻取つた。この未延伸糸を用いて第1段に示す種々の条件で延伸し180℃で定長熱処理した繊維は同表右側に示した物性を有することがわかつた。

第 1 表

	延 伸 条 件			繊 維 性 能			
	温度 ℃	最大延伸 倍率 ( $\frac{DR}{DR_{max}} \times 100$ )	延伸倍率 ( $\frac{DR}{DR_{max}} \times 100$ )	強度 g/d	伸度 %	TR <sub>10</sub> %	WR <sub>10</sub> %
実施例1	80	4.6	4.0 (87%)	4.1	27	98	80
" 2	"	"	4.4 (96%)	4.6	24	92	78
" 8	35	4.2	8.0 (71%)	2.6	40	90	70
比較例1	15	8.4	8.0 (88%)	2.5	49	78	54
" 2	85	4.8	4.0 (88%)	27-37	25-40	97-99	80-80
" 8	60	4.6	8.0 (65%)	2.7	51	88	62
" 4	"	"	4.6 (100%)	(毛羽が多く捲取り困難)			

本発明の繊維はいずれも弾性回復率が90%以上仕事回復率が70%以上と高い。比較例8のもの

のは、延伸温度が高すぎるため、一部フローが起つてバラツキが多く、織造としては使用に出来ない。

## 7. 前記以外の発明者

イワタニシヤマ テマチ カワ セ シヨウジ  
山口県岩国市山手町 3丁目1の3 川 瀬 昭 治

## 比較例 5

実施例 1 に於て延糸口金直下 10 mm から 80 mm の間にかけて 15℃ の冷風を圧力差 150 mm H<sub>2</sub>O (水中 150 mm の圧力) の換圧をかけて、出糸束の片側から積極的に非対称冷却した以外は実施例 1 と同時に同じ条件でポリメチレンテレフタレートを紡糸した。得られた未延伸糸を延伸温度 50℃、延伸倍率 8.6 倍で延伸し引抜き 120℃ 定長下で熱処理して巻取った。得られた織造は 10% 伸長時の弾性回復率は 85%、10% 伸長時の仕事回復率は 69% で回復率が多少劣る延伸他熱処理工程で毛羽が発生し工率が不安定であつた。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前 田 純 博

手 続 補 正 書

昭和 57 年 5 月 27 日

特 許 庁 長 官 殿

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 80924 号(特開昭  
52- 5320 号 昭和 52 年 1 月 17 日  
発行 公開特許公報 52- 54 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
D01F 6/62		6768-4L

1. 事件の表示

特願昭 50 - 80924 号

2. 発明の名称

ポリエステル繊維及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝 人 株 式 会 社

代表者 藤 末 知 夫

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯 野 ビ ル)

帝 人 株 式 会 社 内

(7726) 弁護士 前 田 純 博

連絡先 (300) 4481

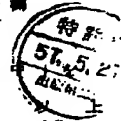


5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書、第15頁、第7行の「水  
「水柱」と訂正する。



**(54) PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER FILAMENT YARNS**

- (11) Kokai No. 52-5320 (43) 1.17.1977 (21) Appl. No. 50-80924  
 (22) 7.2.1975  
 (71) TEIJIN K.K. (72) TAKATOSHI KURATSUJI (1)  
 (52) JPC: 42D12  
 (51) Int. Cl.<sup>2</sup>. D01F6/62

**PURPOSE:** To produce filament yarns with improved elastic recovery by making a polytrimethylene terephthalate yarns under a specified condition.

**CONSTITUTION:** A polyester composed of 70 mole % or more preferably 90 mole % or more of trimethylene terephthalate units is melt spun and taken off without unsymmetrical cooling. The undrawn yarn thus obtained is drawn at 20~80°C at such a draw ratio that the draw ratio may be 70% or more of the maximum draw ratio at the drawing temperature. The yarn with an elastic recovery at 10% elongation of  $\geq$  and a work recovery at 10% elongation of  $\geq$  70% can be obtained thereby.

**(54) PROCESS FOR MANUFACTURING SILICON CARBIDE FIBERS**

- (11) Kokai No. 52-5321 (43) 1.17.1977 (21) Appl. No. 50-79972  
 (22) 6.30.1975  
 (71) TOHOKU DAIGAKU KINZOKU ZAIRYO KENKYUSHOCHO (72) SEISHI YAJIMA  
 (52) JPC: 42E0  
 (51) Int. Cl.<sup>2</sup>. D01F9/10

**PURPOSE:** To manufacture silicon carbide fibers with excellent tensile strength at a low price.

**CONSTITUTION:** In the first stage, an organosilicon compound is condensation polymerized by any one of addition of a condensation polymerization catalyst, irradiation and heating to form an organosilicon high polymer. In the second stage, the polymer thus obtained is extracted with a solvent or aged to reduce the content of low molecular weight compounds. In the subsequent third stage, the above mentioned polymer is solution spun or melt spun into fibers. The obtained fibers are heated in an oxidizing atmosphere at a low temperature of 50~350°C in the fourth stage. The fibers are then preheated in vacuo or in any atmosphere of an inert gas, hydrogen gas and CO<sub>2</sub> gas at 350~800°C in the fifth stage. Finally, the desired silicon carbide fibers are manufactured after the calcining process in vacuo or in any atmosphere of an inert gas, CO<sub>2</sub> gas and hydrogen gas at a high temperature of 600~1700°C in the sixth stage.

**(54) PROCESS FOR PRODUCING COATED INORGANIC FIBERS**

- (11) Kokai No. 52-5323 (43) 1.17.1977 (21) Appl. No. 50-81141  
 (22) 6.30.1975  
 (71) MATSUSHITA DENKO K.K. (72) YUTAKA MINESHITA (2)  
 (52) JPC: 42E1;42E91;48D0  
 (51) Int. Cl.<sup>2</sup>. C03B37/00, D06B1/02

**PURPOSE:** To obtain inorganic fibers with not only greatly improved tensile strength of their own but also improved physical bonding strength to a resin matrix in FRP by applying a metallic oxide to the surface of the inorganic fibers after a special method.

**CONSTITUTION:** A vapor formed by vaporizing (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> with the boiling point of 192°C and the decomposition point of 450°C at 160°C is blown upon the glass fibers 2 at a fiber temperature of 900°C immediately after melt spinning (at an ambient temperature of 600°C) together with air as a carrier gas inwards from the ring-shaped jet 9 provided with aligned holes. Since the vapor is decomposed and oxidized, the metallic oxide particles 1 of SnO<sub>2</sub> are adhered to the surface of the fibers of about 0.1~1.0μ thickness. The (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> vapor vaporized by heating at 160°C is then blown upon the fibers inwards from the ring-shaped jet 11 provided with aligned holes and oxidized at the surface of the fibers. The fibers are coated with the metallic oxide coat 3 thereby.

